Über Ionenbeweglichkeit in reinen Gasen und in Gasgemischen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Gertrud Rothgießer

aus Bielefeld.

Berlin 1913

Vereinigte Buch- und Kunstdruck-Werke

Dekan:
Geh. Hofrat
Prof. Dr. Stickelberger

Referent:
Geh. Rat
Prof. Dr. Himstedt

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545322_0070

Literatur-Übersicht.

Es ist bisher noch nicht gelungen, eine vollständig mit der Erfahrung übereinstimmende Theorie über die Konstitution der durch radioaktive, Röntgen- oder ultraviolette Strahlen in einem Gase erzeugten Ionen aufzustellen. Schlüsse auf die Konstitution der Ionen lassen sich aus den Bestimmungen ihrer Ladungen und Geschwindigkeiten ziehen. Die Tatsache, daß ein Gasion im allgemeinen dieselbe Ladung wie ein Wasserstoffatom bei der Elektrolyse trägt, machte es wahrscheinlich, daß auch seine Masse von der Größenordnung der Atome oder Moleküle sei. Diese Auffassung läßt sich am leichtesten mit der Vorstellung verbinden, daß Ionisation in der Abspaltung eines negativen Elementar-Quantums von einem neutralen Molekül und Aufnahme desselben durch ein anderes Molekül besteht. Bei der Messung der Beweglichkeiten dieser Ionen im elektrischen Felde sowie bei der Messung ihrer Diffusionsgeschwindigkeiten ergaben sich aber immer Werte, die bedeutend kleiner waren als diejenigen, welche man nach der kinetischen Gastheorie für Teilchen von der Größenordnung der Atome oder Moleküle erwarten durfte.

Rutherford[1]), der zuerst Beweglichkeits-Messungen der Luftionen machte, stellte deshalb seine sogenannte Clustertheorie auf, nach der ein Gasion ein Aggregat von mehreren

[1]) Rutherford, Phil. Mag. **44**, 422, 1897 u. Proc. Cambr. Phil. Soc. **9**, 401, 1898.

Molekülen um einen geladenen Kern ist. Diese Auffassung wurde durch weitere Messungen der Ionengeschwindigkeiten von Zeleny[1]), Langevin[2]), Blanc[3]), Wellish[4]) und Chattock[5]) sowohl in Luft als auch in Kohlensäure, Wasserstoff und organischen Dämpfen bestätigt: es ergaben sich immer Werte, die für Atome und Moleküle, wenn man ihre Größe aus der Geschwindigkeit nach den Formeln von Lenard, Langevin, Riecke oder Thomson berechnet, bedeutend zu klein erschienen. Es ist bei diesen Berechnungen allerdings zu bedenken, daß sie die Aenderung der freien Weglänge infolge der elektrischen Ladung der Teilchen nicht in Betracht ziehen. Die Größe der Ionen, die man nach diesen 4 Formeln aus ihren gemessenen Geschwindigkeiten berechnet, ist sehr verschieden.

Gestützt wurde die Cluster-Theorie besonders dadurch, daß es gelang, die Geschwindigkeit vor allem der negativen Ionen durch Einführung von Dämpfen, besonders von Wasserdampf, in das zu untersuchende Gas stark herabzusetzen, so daß man hieraus auf eine weitere Vergrößerung des Ions durch Anlagerung von Dampfmolekülen schließen konnte. Przibram[6]) schließt aus seinen Messungen auf eine spezifische Wirkung der OH Gruppe und meint einen Zusammenhang der Associationsfähigkeit des Dampfes im flüssigen Zustand und seiner Wirkung auf die Ionengeschwindigkeit feststellen zu können. Auch J. J. Thomson[7]) hatte schon auf die mögliche Wirkung der OH Gruppe hingewiesen.

---

[1]) Zeleny, Phil. Mag. **46,** 120, 1898. Phil. Trans. A. **195,** 1900.
[2]) Langevin, Ann. de Chim. et de Phys. VII **28,** 495, 1903.
[3]) Blanc, Journal de Phys. p. 825, 1908.
[4]) Wellish, Trans. Roy. Soc. A **209,** 249, 1909.
[5]) Chattock, Phil. Mag. **48,** 401, 1899.
[6]) Przibram, Wien Ber. I a **118,** 665, 1908. Wien. Ber. I a **118,** Dezember 1909.
[7]) J. J. Thomson, Korpuskulartheorie der Materie. 1908.

Auch die Abhängigkeit der Ionengeschwindigkeit von Druck und Temperatur, die, außer von Rutherford und Langevin, von Kovarik[1]), Philips[2]), Townsend[3]), Lattey[4]) und Todd[5]) bestimmt wurde, schließt sich der Theorie des Komplexions gut an. Es fand sich bei mittleren Drucken und Temperaturen immer eine gleichmäßige Zunahme der Beweglichkeit mit wachsender Temperatur und abnehmendem Druck, also mit abnehmender Dichte des Gases. Doch stieg die Beweglichkeit bei sehr tiefen Drucken und sehr hohen Temperaturen ziemlich plötzlich viel stärker an, als dieser Proportionalität entspricht. Dies war besonders deutlich bei negativen Ionen der Fall, doch konnte Todd ein analoges Verhalten auch für positive Ionen zeigen, dadurch daß er bis zu noch tieferen Drucken (Bruchteile von mm Hg) herunterging. Dies konnte als Folge des Zerfalls der Molekül-Komplexe, also einer Verkleinerung der Ionen angesehen werden. Schließlich konnte man in den großen, langsam wandernden Elektrizitätsträgern, die von Langevin[6]), Townsend[7]), Clelland[8]), de Broglie[9]), Lenard und Ramsauer[10]) untersucht wurden und mit Bestimmtheit als Anlagerungsprodukte fester oder flüssiger Partikel an die kleinen Ionen erkannt wurden, eine Stütze dieser Theorie sehen.

Doch haben die neuen Untersuchungen von Becker[11]) gezeigt, daß aus kleinen Ionen niemals allein durch Anlagerung von Dampfmolekülen große Elektrizitäts-

---

[1]) Kovarik, Phys. Rev. **30,** 415, 1910.
[2]) Philips, Proc. Roy. Soc. A **73,** 167, 1906.
[3]) Townsend, Proc. Roy. Soc. A **85,** 1911.
[4]) Lattey, Proc. Roy, Soc. A **84,** 1910.
[5]) Todd, Proc. Cambr. Soc. **16,** I, 21. **22,** 791, 1911.
[6]) Langevin, C. R. **140,** 232 u. 305, 1905,
[7]) Townsend, Phil. Mag. **45,** 125, 1893.
[8]) Clelland, Phil. Mag. **46,** 29, 1898.
[9]) De Broglie, Journal de Phys. 1909, p. 869. C, R. **150,** 1910. Le Radium p. 106, 1911.
[10]) Lenard u. Ramsauer, Heidelberg. Akademie 1910 u. 1911.
[11]) Becker, Ann. der Phys. **36,** p. 211, 1911.

träger entstehen, sondern daß zur Bildung dieser sogenannten Nebelkerne immer die Anwesenheit von Ozon erforderlich ist, daß also eine Analogie in der Entstehung großer und kleiner Elektrizitätsträger nicht vorhanden ist. Becker stellt dagegen eine geringe Abnahme der Geschwindigkeit mit zunehmendem Alter der Träger fest, was ihm eine Komplexbildung wahrscheinlich zu machen scheint.

Beweglichkeitsmessungen von Ionen noch kürzerer Lebensdauer sind vor kurzem von Altberg[1]) veröffentlicht; sie ergeben tatsächlich bedeutend größere Geschwindigkeiten als jemals bisher gefunden worden sind, und zwar solche, wie sie nach der Lenardschen Formel etwa der Größenordnung der Moleküle entsprechen. Diese Messungen kann man, wie Altberg es tut, als Bestätigung der Clustertheorie auffassen. Die Ionen haben im Augenblick ihrer Entstehung Molekülgröße, jedoch schon nach Bruchteilen von Sekunden durch Anlagerung von Gasmolekülen oder Verunreinigungen erreichen sie eine bestimmte Größe, die dann den gewöhnlich gemessenen Geschwindigkeiten entspricht. Eine andere Auffassung dieser großen Geschwindigkeit wird später besprochen.

Nun ergaben alle Messungen der Ionengeschwindigkeit in Gasgemischen immer nur eine bestimmte Geschwindigkeit, die etwa dem scheinbaren Molekulargewicht der Mischung entspricht. (Wellish[2]), Franck[3]) und Blanc[4]).) Diese Tatsache fügt sich der Clustertheorie schlecht ein, da diese ja die kleinen Geschwindigkeiten gerade mit der großen Masse der Ionen erklärt und deshalb auch folgerichtig schließen müßte, daß Komplexe schwerer Ionen sich mit kleineren Geschwindigkeiten bewegen als solche leichter Ionen. Daß dieses

---

[1]) Altberg, Ann. d. Phys. 1912. Nr. 5.
[2]) Wellish, Proc. Roy. Soc. A. **82**, 500, 1909.
[3]) I. Franck, Verh, d. dtsch. phys. Gesellsch. **11**, 397, 1909,
[4]) Blanc, Bull. Soc. Franc. de Phys. **2** p. 156, 1908.

nun sicher nicht in dem Maße der Fall ist, wurde von Wellish[1]) durch seine Untersuchungen in Gemischen von sehr verschieden schweren Gasen gezeigt und besonders deutlich durch Francks Messungen der radioaktiven Restatome in Luft, Wasserstoff und Stickstoff, welche, auch wenn sie hundertmal schwerer sind als die Gas-Ionen, dieselbe Geschwindigkeit wie diese haben.

Wellish[1]) versuchte eine Theorie aufzustellen unter der Voraussetzung, daß ein Ion ein einfaches Gas-Molekül ist, das eine Ladung gleich der des einwertigen Ions bei der Elektrolyse trägt. Die geringe Beweglichkeit rührt nach ihm von der elektrostatischen Anziehung zwischen den Ionen und den Molekülen des umgebenden Gases her. Seine Formel ergibt ungefähr die gemessenen Werte der Geschwindigkeiten und Diffusionskoeffizienten, aber ohne Verschiedenheit der Ionen beiden Vorzeichens. Außerdem hängt darin die Beweglichkeit stark von der Masse des Ions ab, so daß in Gasgemischen verschiedene Beweglichkeiten auftreten müßten, was, wie erwähnt, mit allen Experimenten im Widerspruch ist. Hieraus zog nun Wellish den Schluß, daß die Ladung des schweren Dampfmoleküles sehr bald an das leichte Wasserstoffmolekül abgegeben wird, so daß dieses in der Hauptsache den Transport besorgt. Es bestehen nach ihm zwei Möglichkeiten für die Uebergabe der Ladung: 1. Abspaltung eines negativen Elektrons vom Wasserstoffmolekül durch das elektrische Feld, wodurch das schwere positive Ion neutral, das Wasserstoffmolekül positiv wird. Oder 2. Abspaltung eines positiven oder negativen Elektrons vom Dampfmolekül und Aufnahme desselben vom Wasserstoffmolekül. Dieser letzteren Auffassung neigt Wellish selbst zu, durch sie ist also das Vorhandensein freier positiver Elektronen bedingt.

---

[1]) Wellish Trans. Roy. Soc. A **209**, 249, 1909.

Eine ähnliche Theorie über die Ionisierung durch Abspaltung negativer und positiver Elektronen ist übrigens schon von J. J. Thomson[1]) aufgestellt.

Durch die oben erwähnten Messungen von Franck[2]) bei denen er die Idendität der primär erzeugten Ionen mit denen, die den Transport besorgen, durch ihre Radioaktivität nachwies, wurde jedoch gezeigt, daß solche Umladungen nicht stattfinden. Mittels der Thomsonschen Gasstrommethode[2]) bewies Franck auch, daß ungeladene Restatome nicht einfach von den Ionen des Gases mitgenommen werden, wie Wellish vermutete. Dadurch ist Wellish's Theorie, die eine starke Abhängigkeit der Beweglichkeit des Ions von seiner Masse ergibt, widerlegt.

Auch die neueren Messungen von Franck[3]) ergeben in Gasgemischen immer nur eine Beweglichkeit; dagegen sehr große Geschwindigkeit der negativen Ionen in besonders gereinigten elektropositiven Gasen, z. B. in Helium, Argon und Stickstoff, die durch ganz geringe Beimengungen von Sauerstoff oder anderen elektronegativen Verunreinigungen schon auf 1% ihres ursprünglichen Wertes herabgedrückt werden. In verunreinigten Edelgasen und Stickstoff (auch Wasserstoff) haben positive und negative Ionen ungefähr dieselben Geschwindigkeiten, nämlich die der Lenard'schen Formel, also dem scheinbaren Molekulargewicht des Gasgemisches entsprechenden; in ganz reinem Stickstoff und Argon bestehen negative freie Elektronen, denen sehr große Geschwindigkeiten zukommen. Eine Erhöhung der Geschwindigkeit der positiven Ionen war nicht vorhanden.

Franck schließt hieraus, daß zwischen den neutralen Molekülen und den negativen Elektronen eine Anziehung besteht,

---

[1]) J. J. Thomson, Korpuskulartheorie der Materie 1908.
[2]) I. Franck u. L. Meitner, Verh. d. dtsch. phys. Gesellsch. **13,** 671, 1911.
[3]) I. Franck, Verh. d. dtsch. phys. Gesellsch. **12,** 1910, 613 u. 291.

die am größten für die elektronegativen, also chemisch reaktionsfähigsten Gase ist und abnimmt bis zu den Edelgasen, für die sie fast gleich Null ist.

In einer weiteren Untersuchung über das Verhalten der Chlorflamme[1]) findet er dieses Gesetz bestätigt. Es war die Geschwindigkeit der positiven Ionen in der Chlorflamme etwa zehnmal so groß, wie die der negativen, es wurden negative Elektronen fast gar nicht abgespalten im Gegensatz zu allen anderen Flammen.

Diese von Franck gefundenen sehr großen Geschwindigkeiten (sie sind viel größer als sie Molekülen zukommen könnten) legen eine Deutung von Altbergs Messungen nahe, die ohne eine Clusterbildung auskommt. Man kann die von ihm gefundenen Werte als Mittelwerte zwischen Elektronen- und Ionengeschwindigkeiten ansprechen, wenn man annimmt, daß die Ionisierung im ersten Augenblick immer in Abspaltung freier Elektronen besteht, die im allgemeinen nach sehr kurzer Zeit von den Gasmolekülen eingefangen werden und Ionen bilden; in dem besonderen Fall von ganz reinem Argon oder reinem Stickstoff aber können negative Elektronen längere Zeit frei existieren, da ihnen keine Gelegenheit zur Anlagerung an elektronegative Gasteilchen gegeben ist.

In elektropositiven Gasen findet Franck, wie zu erwarten, keine Erhöhung der positiven Ionengeschwindigkeit, jedoch könnte man die Geschwindigkeit der positiven Ionen in der Chlorflamme und Todd's[2]) Messungen bei tiefen Drucken, ebenso die von Altberg, als ein Zeichen für das Vorhandensein auch positiver freier Elektronen ansprechen, die nur eine noch viel kürzere Lebensdauer als die negativen zu haben scheinen.

Eine sehr gut mit den bisherigen Experimenten, besonders mit denen von Philips[3]) über den Einfluß der Temperatur,

---

[1]) I. Franck und Pringsheim, Verh. d. dtsch. phys. Gesellschaft **13,** 328, 1911.
[2]) Todd, Proc. Cambr. Soc. **16,** I, 21. Phil. Mag. **22,** 791, 1911.
[3]) Philips, Proc. Roy. Soc. A. **73,** 167, 1906.

übereinstimmende Theorie, die die Annahme der Bildung von Molekülkomplexen zur Erklärung der kleinen Ionengeschwindigkeiten unnötig macht, ist von Sutherland[1]) aufgestellt. Nach dieser ist ein gewöhnliches kleines Ion ein einfaches Gasatom mit einer Elementar-Ladung. Infolge dieser Ladung erfährt es nicht nur den gewöhnlichen Widerstand durch die Gasreibung, sondern zu diesem kommt noch ein Widerstand hinzu, der durch zwei neue Typen von Reibung zu erklären ist, nämlich: 1. durch die gegenseitige potentielle Energie der entgegengesetzten Ladungen der Ionen (bei geringer Ionenkonzentration zu vernachlässigen); 2. durch die gegenseitige potentielle Energie einer Ionenladung und der von dieser induzierten Polarisation der benachbarten Gasmoleküle.

Durch Vergleich seiner Formel mit den Messungen in Luft findet er, daß dieser Faktor das 6,7fache der gewöhnlichen Gasreibung ist, und zwar für alle Gase und alle Dichten, er ist eine universelle Konstante. Nach seiner Formel ist die Geschwindigkeit proportional

$$\sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2}}$$

worin m_1 die Masse des Ions, m_2 die Masse des Moleküls bedeutet, außerdem umgekehrt proportional dem Quadrate der Radiensumme. Ist also die Masse des Ions groß gegen die des Moleküls, so kommt sie für die Geschwindigkeit sehr wenig in Betracht. Dies stimmt sehr gut mit den vorher erwähnten Experimenten von Wellish und Franck überein, die die Geschwindigkeit schwerer Ionen in Wasserstoff ungefähr gleich der des Wasserstoff-Ions selbst fanden. In seine Formel gehen sowohl Radien wie Massen von Molekül und Ion ganz symmetrisch ein, so daß Molekül und Ion vertauscht werden können, ohne daß sich der Beweglichkeitswert ändern kann. Es muß danach also die

[1]) Sutherland, Phil. Mag. **18**, 341, 1909.

Beweglichkeit eines schweren Ions in einem leichten Gase genau dieselbe sein wie die des betreffenden leichten Ions in dem betreffenden schweren Gase. Eine direkte Berechnung von Beweglichkeitswerten ist nicht möglich, da die Formel zwei Konstanten enthält, die für jedes Gas besonders bestimmt werden müssen.

Eine andere Theorie, die auch nur Molekülgröße der Ionen annimmt, ist von Reinganum[1]) aufgestellt. Dieser geht nicht von der gewöhnlichen Langevin'schen Formel

$$k = \frac{e\,l}{m\,v}$$

aus, wie Wellish, sondern von einer exakteren auf Grund der Maxwell'schen Gleichungen ebenfalls von Langevin entwickelten Formel der kinetischen Gastheorie, deren rein graphischen Teil er zahlenmäßig ausdrückt. Die aus dieser Formel berechneten Werte sind jedoch bedeutend größer, als die experimentell bestimmten. Hieraus schließt Reinganum, daß die Dielektrizitätskonstante allein nicht ausreicht, um die Kräfte zwischen Ion und Molekül zu erklären; sondern um Uebereinstimmung mit der Erfahrung zu erzielen, müssen an dieser Formel Korrektionen angebracht werden, die ihre Erklärung einerseits in Abweichungen der Ionen und Moleküle von der Kugelform und unsymmetrischem Sitz der Ladung, andererseits in der Wirkung von festen elektrischen Momenten auf den Molekülen finden können. Es kann auch die Verschiedenheit in der Beweglichkeit der positiven und negativen Ionen daher rühren, daß es für den Sitz der Ladung einen Unterschied macht, ob sie von einem fehlenden oder einem überschüssigen Elektron gebildet wird.

Aus dieser korrigierten Formel lassen sich natürlich ebenso wenig wie aus der von Sutherland die absoluten Werte der Ionengeschwindigkeiten berechnen, da die Korrektion für jedes Gas eine andere ist. Dagegen läßt sich die Beweglichkeit einer fremden Ionenart in einem Gase berechnen, wenn man

[1]) Reinganum, Physik. Zeitschr. **12** p. 575, 1911.

für beide Gasarten die Korrektionskonstanten kennt. Es zeigte sich hierbei sehr gute Uebereinstimmung mit den von Wellish gemessenen Geschwindigkeiten von Methyljodidionen in Wasserstoff, wenn man als Korrektionskonstante einen Mittelwert nimmt.

Es ergibt sich aus dieser Theorie eine geringe Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von der Masse des Ions, eine viel erheblichere von der des neutralen Gases, also eine starke Erhöhung der Geschwindigkeit schwerer Ionen in leichten Gasen und eine analoge Herabsetzung der Beweglichkeit leichter Ionen in schweren Gasen.

Man kann hiernach also theoretisch ohne Annahme von Clusterbildung die kleinen Beweglichkeiten der Ionen erklären; besonders aber die experimentell gefundenen großen Beweglichkeiten schwerer Ionen in leichten Gasen. Da aber durch die elektrischen Kräfte eine Verdichtung um das Ion herum hervorgerufen wird, kann man nach Reinganum ebensogut eine gewisse physikalische Clusterbildung annehmen, bei der der Molekülschwarm um das Ion herum dauernd seine Zusammensetzung ändert, also feste Molekelkomplexe nicht existieren müssen.

Noch eine Formel, in der die Ionenbeweglichkeit von der Ionenmasse ziemlich unabhängig ist, ist jetzt von Przibram[1]) veröffentlicht. Er geht, wie Reinganum, von den Maxwellschen Grundgleichungen aus, und kommt auch zu dem Schluß, daß die elektrostatische Anziehung auf den Molekülen, die nur durch die Dielektrizitätskonstante in Rechnung gesetzt wird, nicht genügt, um die kleinen Werte der Beweglichkeit der Ionen unter der Annahme, sie seien einfache Molekel, zu erklären. Es läßt sich diese Formel aber dazu benutzen, aus den bekannten Beweglichkeiten in zwei reinen Gasen, die Beweglichkeiten im Gemisch dieser beiden Gase für verschiedene Partialdrucke zu berechnen.

---

[1]) Przibram, Physik. Zeitschr. **13**, S. 545, 1912, Nr. 12.

Dabei wird das mittlere Molekulargewicht aus der Mischungsformel

$$M_{12} = \frac{p_1 M_1 + p_2 M_2}{p_1 + p_2}$$

und die mittleren Radiensummen aus

$$s_{12}^2 = \frac{p_1 s_1^2 + p_2 s_2^2}{p_1 + p_2}$$

wobei p_1 und p_2 die Partialdrucke sind, berechnet. Es zeigt sich eine angenäherte Uebereinstimmung der aus Przibrams Formel berechneten Werte mit den von Blanc und Wellish gemessenen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist erstens die absolute Bestimmung der Ionenbeweglichkeit in einigen Gasen und Gasgemischen in vollkommen trockenem Zustande; zweitens die Feststellung des Einflusses der Feuchtigkeit auf diese Größen, und drittens die Messung der Beweglichkeiten schwerer Ionen in leichten Gasen und leichter Ionen in schweren Gasen, um Beobachtungsmaterial zu beschaffen, das dazu benutzt werden kann, die Anwendbarkeit der Theorien zu prüfen und Schlüsse auf die Konstitution der Ionen zu ziehen.

Die Meßmethode.

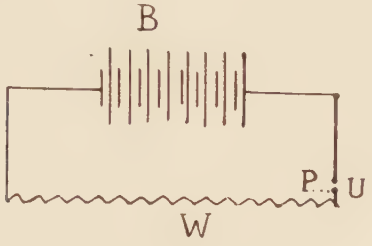
Die Methode, nach der die Messungen ausgeführt wurden, ist ähnlich der Wechselstrommethode von Rutherford[1]); doch wurde anstatt eines Wechselstromes ein statisches Wechselfeld verwendet. Es ist dieses aus verschiedenen Gründen vorzuziehen: erstens braucht man nicht so hohe Spannungen, wie sie ein Wechselstrom erforderlich macht, zweitens ist die Spannungsmessung einfacher und bedeutend genauer statisch auszuführen, und es fällt auch die Unsicherheit, die in der Stromkurve des Wechselstromes liegt, die ja niemals genau sinusförmig ist, fort. Außerdem befinden sich die Ionen hierbei während der gemessenen Zeit wirklich in einem homogenen und konstanten Felde, während man bei der Wechselstrommethode ja nur die durchschnittliche Geschwindigkeit bei der effektiven Spannung mißt. (Es könnte dieses natürlich zu verschiedenen Resultaten führen, nämlich dann, wenn die Spannung groß genug ist, um den Ionen eine Beschleunigung zu erteilen.) Zur Erzeugung dieses Wechselfeldes, dessen Periode ganz gleichmäßig und genau bestimmbar sein mußte, wurden verschiedene Versuchsanordnungen durchprobiert.

Erzeugung des Wechselfeldes.

Es wurde zunächst versucht, eine Akkumulatorenhochspannungsbatterie B auf einen sehr großen Widerstand W (500 000 Ohm) zu schließen (Fig. 1), und an einem Ende U des

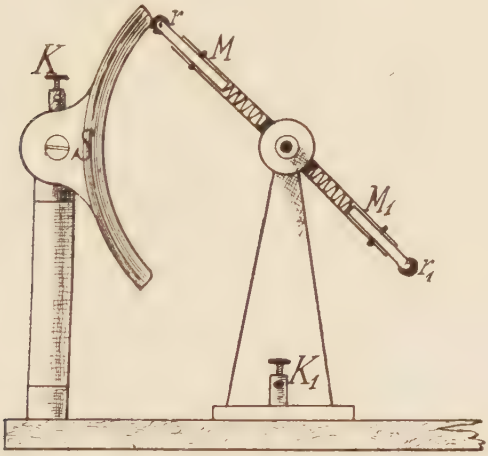
[1]) Rutherford, Phil. Mag. **44**, 422, 1897.

Widerstandes in gleichmäßigen kurzen Zeit-Intervallen zu



Figur 1

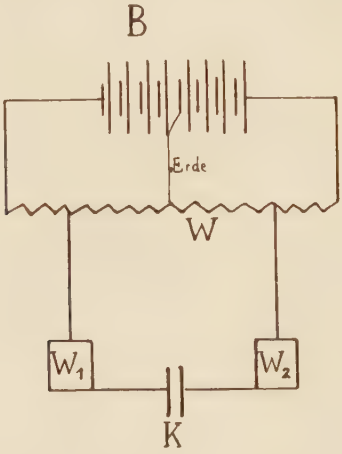
unterbrechen, so daß man an diesem Punkte P bei Stromschluß negatives, bei Oeffnung positives Potential hatte, oder um-



Figur 2

gekehrt. Dies scheiterte jedoch an der Schwierigkeit, einen dazu geeigneten Unterbrecher zu konstruieren. Schwingende Quecksilberunterbrecher, sowohl Stimmgabel wie Foucault-Unterbrecher, erwiesen sich als unbrauchbar, da das Verspritzen des Quecksilbers sowohl als die durch das Amalgamieren verursachte Aenderung der Stiftlänge eine konstante Zeitdauer unmöglich machte.

Es wurde dann ein rotierender Unterbrecher, ein Rad aus Messing und Hartgummisegmenten, auf dem eine Messingfeder schleifte, benutzt. Doch rieb sich bei längerem Betrieb der Messingstaub auf dem Hartgummi so ein, daß die Isolation illusorisch wurde und Stromunterbrechung gar nicht mehr eintrat. Ich nahm deshalb die Hartgummisegmente ganz heraus, so daß die Feder gezwungen war, auf den Zacken des Rades auf und ab zu gleiten. Sie geriet dadurch in Schwingungen und ein sicherer Kontakt von ganz bestimmter Zeitdauer konnte auch durch Amalgamierung nicht erreicht werden; auch nicht, als die Feder durch ein



Figur 3

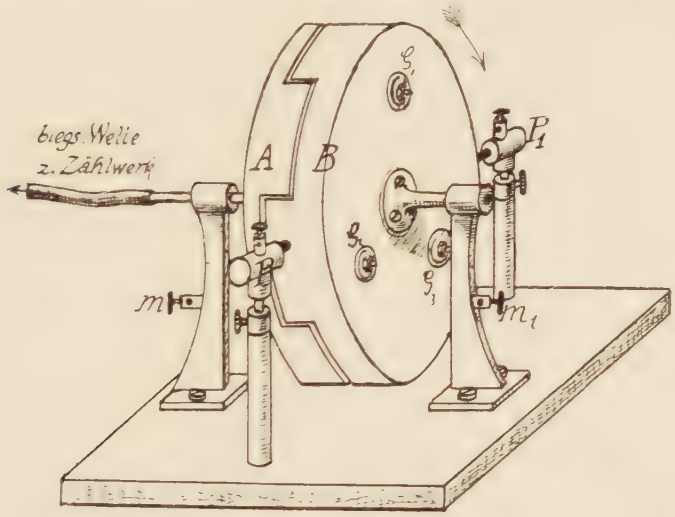
Röllchen ersetzt war.

Einen anderen Unterbrecher, der schon bessere Resultate gab, zeigt Figur 2; der Hebel MM_1 mit den Messingköpfen r und r_1 wird durch einen Motor in Rotation versetzt, so daß r und r_1, durch Spiralfedern angepreßt, an dem Messingquadranten S vorbei schleifen. Bei K und K_1 wird die Spannung angelegt. Während einer Umdrehung wird der Strom also zweimal geschlossen und geöffnet.

Auch hierdurch konnte ich einen sicheren Kontakt nur bei fortwährendem Amalgamieren und nur

bis zu einer gewissen Geschwindigkeit erreichen. Ging man über diese Rotationsgeschwindigkeit hinaus, so zeigte sich ein starker Abfall der Spannung, also ein beträchtlicher Uebergangswiderstand.

Es wurde daher eine Anordnung, wie sie Fig. 3 zeigt, und ein Kommutator, wie Lattey[1]) ihn angibt, verwandt. Der Kommutator ist in Fig. 4 und 5 dargestellt. A und B sind ineinandergreifende Messingteile, die sich nirgends berühren, sondern durch einen Luftschlitz getrennt sind und nur durch die Hartgummipflöcke G_1, G_2, G_3 zusammengehalten werden. Sie können durch einen Motor und Schwungrad in gleichmäßige Rotation versetzt und die Umdrehungszahl durch ein Zählwerk gemessen werden.

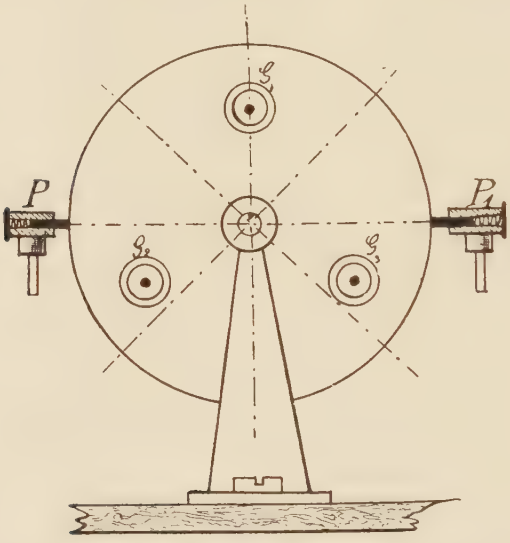


Figur 4

Auf dem Rade AB schleifen die durch Spiralfedern angepreßten Graphitstifte P und P_1, die dauernd durch Kupferdraht kurz geschlossen sind. (Im Prinzip genügt natürlich ein Stift, doch wurden der Sicherheit des Kontaktes wegen zwei genommen.) Alles ist durch Hartgummi isoliert. Bei m und m_1 wird die

[1]) Lattey, Proc. Roy. Soc. A **84**, 1910.

Spannung angelegt. Die Batterie B ist durch einen sehr großen Ruhstratwiderstand W (100 000 bis 300 000 Ohm) geschlossen, und sie selbst sowohl wie der Widerstand in der Mitte an Erde gelegt. (Fig. 3.) Es entstehen so zwei geschlossene Stromkreise, von jedem führt eine Abzweigung durch einen Graphitwiderstand (W_1 und W_2) zu einer Seite (m und m_1) des Kommutators K, so daß die eine immer negativ, die andere immer positiv geladen ist. Die Stifte werden deshalb bei Rotation des Rades abwechselnd mit dem einen und dem anderen Pol verbunden und liefern so die Wechselspannung. Die Stifte müssen, um eine gleichmäßige Rotation und guten Kontakt zu



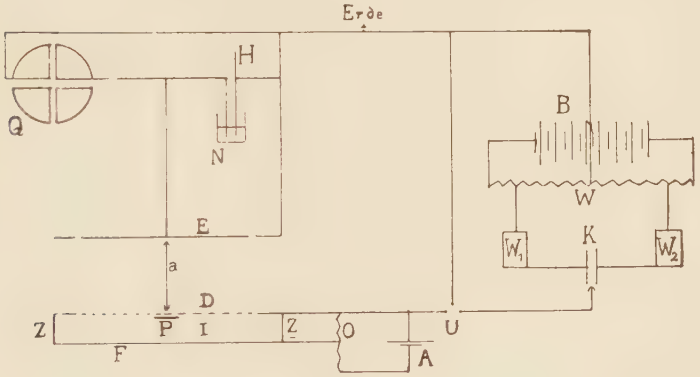
Figur 5

gewährleisten, breiter sein, als der Schlitz; während einer kurzen Zeit überbrücken sie also den Schlitz und würden die Batterie kurz schließen. Um dies zu vermeiden, sind die Graphitwiderstände W_1 und W_2 in die Leitung gelegt, sie lassen nur eine Stromstärke von einigen Milliampere zu. Während des Stromschlusses ist die Spannung am Stift gleich Null. Auf die hierdurch nötig werdende Korrektion der Zeit wird bei der Berechnung derselben näher eingegangen.

Die Spannung kann durch Verschieben der Abzweigungen auf dem Widerstand W beliebig variiert werden und wird mit einem Wulf'schen Faden-Elektrometer, das jedesmal vorher mittels eines Hitzdrahtvoltmeters geeicht wird, gemessen. Das Fadenelektrometer gestattet direkt Potentiale von 50 bis 170 Volt (wobei die zehntel Volt noch bequem geschätzt werden können) zu messen, durch Gegenschalten einer Wasserbatterie wurden damit Potentiale bis 400 Volt und unter Zuhilfenahme eines aufgesetzten Kondensators bis 1000 Volt gemessen. Der größte Fehler in der Spannungsmessung kann 0,6 bis 0,7% betragen.

Versuchsanordnung.

Die Schaltung ist in Fig. 6 dargestellt. Die Ionen werden



Figur 6

wie bei Franck in einem besonderen Ionisierungsraum I erzeugt. Dieser wird durch einen 2 cm hohen Glaszylinder Z gebildet, der unten durch die Messingplatte F und nach oben durch das Drahtnetz D abgeschlossen ist. Unterhalb des Drahtnetzes ist ein Poloniumpräparat P angebracht, das derart abgeblendet ist, daß keine ionisierende Strahlung nach oben gelangen kann. F und D sind durch Ohmschen Widerstand

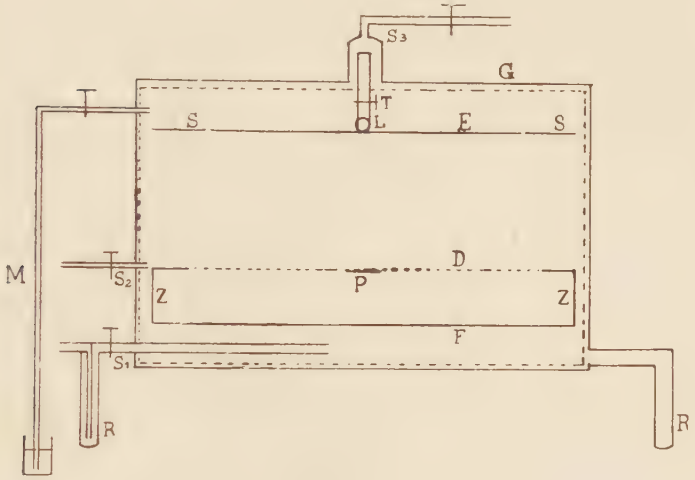
miteinander verbunden und haben stets eine konstante kleine Potentialdifferenz in ein und derselben Richtung gegeneinander. Diese wird durch den Akkumulator A und den Abzweigwiderstand O erzeugt. Je nach Richtung dieses konstanten Gleichstromfeldes kommen dann positive oder negative Ionen nach oben durch das Drahtnetz hindurch in den Meßkondensator. Dieser wird vom Drahtnetz D und der Platte E gebildet. D kann durch den Umschalter U mit der von der Hochspannungsbatterie B und dem oben beschriebenen Kommutator K erzeugten Wechselspannung verbunden werden. E ist in ständiger Verbindung mit einem Quadrant-Elektrometer Q.

Die Ionen eines Vorzeichens werden also bei ihrem Durchgang durch das Drahtnetz von einem Wechselfeld ergriffen, das sie, wenn seine Periode und Spannung groß genug ist, zur Auffangeplatte E treibt. Hierdurch erhält das Elektrometer eine größere oder geringere Aufladung, je nach der Stärke der Spannung. Wird jetzt die Wechselspannung so eingestellt, daß das Elektrometer gerade anfängt, sich aufzuladen (aber noch keine merkliche Aufladung zeigt), so durchlaufen die Ionen während einer Halbperiode grade die Dicke des Kondensators, also die Strecke a. Ist die Zeit einer Halbperiode t sec, so legen sie in 1 sec die Strecke a/t zurück. Diese Geschwindigkeit wird ihnen durch die Spannungsdifferenz V, die zwischen den um a cm entfernten Kondensatorplatten besteht, erteilt, das Spannungsgefälle pro cm beträgt also V/a, und da die Ionengeschwindigkeit direkt proportional dem Spannungsgefälle ist, ist sie für das Spannungsgefälle 1 Volt/cm

$$k = \frac{a}{t \cdot \frac{V}{a}} = \frac{a^2}{t \cdot V} \quad \frac{cm}{sec} \Big/ \frac{Volt}{cm}$$

Die praktische Ausführung des Apparates ist in Fig. 7 dargestellt. Die Platten E und F sowie das Drahtnetz D sind aus Messing und haben einen Durchmesser von

15 cm. E ist mit einem geerdeten Schutzring S versehen und kann durch ein Kugelgelenk L parallel zum Drahtnetz und mittels eines Triebes T dann in beliebiger Entfernung von diesem eingestellt werden. Das Netz D hat eine Drahtdicke von 0,2 mm und 90 Maschen im qcm; es ist so gespannt, daß seine Abweichungen von der Ebene nur sehr gering sind, höchstens 0,2 mm. F ist mit kleinen Löchern versehen, um ein Zuleiten des Gases von unten zu ermöglichen. Die



Figur 7

Platten E und F sind durch Quarzröhrchen und Siegellack isoliert, D von F nur durch den Glasring Z, dessen Isolation für die geringe zwischen beiden bestehende Potential-Differenz vollständig ausreichte. E, D und F befinden sich in einem Glasgefäß G mit aufgeschliffenem Deckel, in das durch die Hähne S_1, S_2, S_3 die Gase ab- und zugeleitet werden können. Das Gefäß ist innen vollständig mit geerdetem Drahtnetz ausgekleidet, da ohne diesen elektrostatischen Schutz genaue Messungen nicht möglich waren. Die Zuleitungsdrähte sind mit weißem Siegellack in Schliffe eingekittet, die Schliffe mit Kautschukfett geschmiert. Die Ansatzröhren R dienen zur

Trocknung der Gase. Der Druck im Apparat, der am Manometer M abgelesen werden kann, blieb während der Dauer einer Versuchsreihe konstant, auch wenn er bedeutend niedriger war als der Atmosphärendruck.

Das Quadrantelektrometer ist nach Angabe von F. Himstedt[1]) konstruiert. Es hat eine vierfache Nadel und elektromagnetische Dämpfung und daher eine besonders gute Ruhelage bei großer Schwingungsdauer. Diese ist 30 sec, also groß gegen die Periode des Wechselfeldes. Die Nadel ist mittels einer Wasserbatterie auf 200 Volt geladen, und das eine Quadrantenpaar geerdet. Das andere Quadrantenpaar ist in ständiger Verbindung mit der Auffangeplatte E und dem in Paraffin eingekitteten Quecksilbernapf N. (Fig. 6.) Durch Heben und Senken des Stabes H kann es isoliert oder mit Erde verbunden werden. Das Elektrometer hat eine Empfindlichkeit von 0,005 Volt = 1 Skalenteil und ist nebst allen Zuleitungen vollständig elektrostatisch geschützt.

Beschreibung eines Versuches.

10 Minuten vor Beginn der Messungen wird der Kommutator K in Rotation versetzt, um gute Konstanz der Motorgeschwindigkeit zu erzielen. Dann wird zu einem bestimmten Zeitpunkt das Zählwerk angesetzt, welches die Umdrehungszahl während der ganzen Zeit der Messung zählt. Außerdem wird vor und nach jeder Versuchsreihe die Tourenzahl mit der Stoppuhr kontrolliert. Alle diese Messungen gaben durchweg gut übereinstimmende Resultate.

Durch Verschieben der Abzweigung auf dem Widerstand W wird die gewünschte Spannung an den Kommutator K gelegt und am Wulfelektrometer gemessen. Nachdem das Quadrantelektrometer durch Hochziehen des Stabes H isoliert ist, wird durch den Kommutator U das Drahtnetz von der Erde getrennt und an die Wechselspannung gelegt. Da die positive und negative Spannung gleich sind und ihre

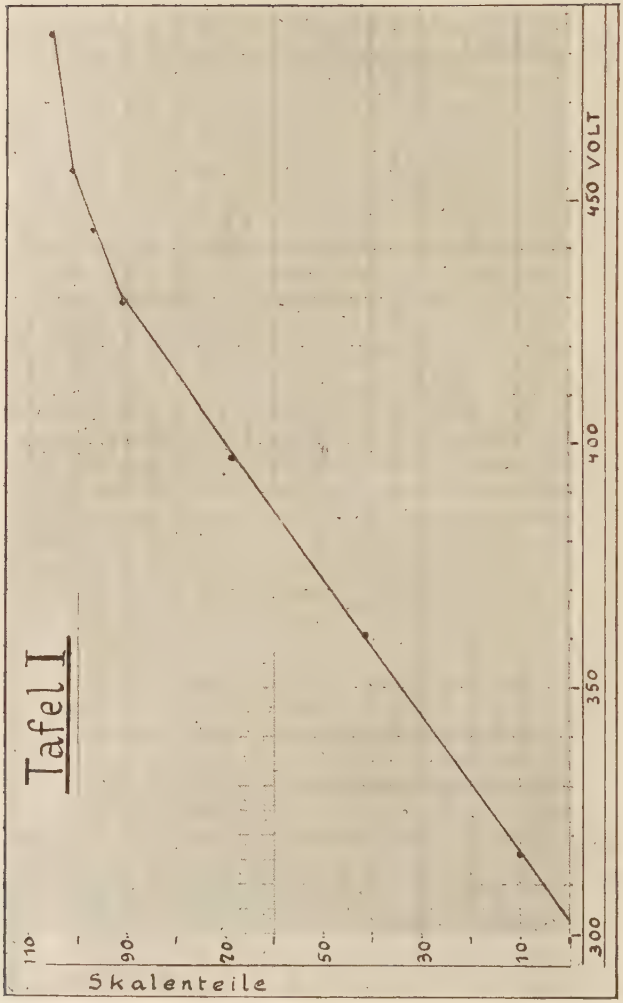
[1]) F. Himstedt, Ann. der Phys. **50**, S. 752, 1893.

Wechselzeit bedeutend kleiner ist als die Schwingungsdauer des Elektrometers, zeigt dieses keinen Influenzausschlag.

Die Aufladung des Elektrometers infolge der ankommenden Ionen eines Vorzeichens wird beobachtet, indem von einem bestimmten Skalenteil an mit der Stoppuhr die Zeit gemessen wird, die zur Aufladung um 100 Skalenteile erforderlich ist; bei langsamem Wandern wurden nur 50 Skalenteile gezählt, um die Isolationsverluste des Instruments während der Aufladezeit auf ein Minimum zu beschränken. Die Messung wird bei etwa zehn verschiedenen Wechselspannungen gemacht. Hieraus ergibt sich die Stromkurve, indem man den für 10 sec berechneten Ausschlag des Elektrometers als Funktion der zugehörigen Wechselspannung aufträgt. Man erhält so eine sehr gradlinige Kurve (Tafel I), die bei höheren Spannungen der Sättigung entsprechend umbiegt, und deren Schnittpunkt mit der Spannungsachse genau den Wert der Spannung V gibt, bei welchem das Elektrometer grade keine Aufladung zeigen würde, d. h. die Ionengrade den Abstand des Kondensators während einer Halbperiode noch durchlaufen.

Vor und nach jeder Messung wurden Druck und Temperatur im Apparat abgelesen und ihre genügende Konstanz festgestellt.

Die großen Dimensionen des Apparates ermöglichten eine bedeutend genauere Bestimmung der Beweglichkeit als mit kleineren möglich ist, da sich der Effekt im gleichen Maße wie der Durchmesser des Kondensators vergrößerte. Um möglichst große Ionenzahl zu erhalten, wurde auch der Hilfskondensator genügend groß, nämlich mit 2 cm Plattenabstand, gewählt. Durch Versuche bei verschiedener Höhe desselben wurde diese als die günstigste Einstellung festgestellt, eine weitere Vergrößerung hatte keine merkliche Zunahme der Elektrometerausschläge zur Folge.



Elektrometerausschlag

Prüfung der Apparatur durch Versuchsmessungen.

1. Einfluß der Stiftbreite des Kommutators.

Wie schon erwähnt, war wegen des Stromschlusses durch den Kommutator K eine Korrektion der aus der Umdrehungszahl desselben berechneten Zeit notwendig. Einer Umdrehung des Kommutators entsprachen 8 Feldwechsel; die Bogenlänge eines Oktanten war 76 mm, die Stiftbreite 3 mm und die Spaltbreite 1 mm. Nimmt man nun an, daß nur die Zeit, die das Feld wirklich anliegt, für die Berechnung der Geschwindigkeit in Betracht kommt, so muß man von dem Oktanten die Strecke (Stift — Spalt), also 2 mm, abziehen, oder die gemessene Zeit um 2,6 % verkleinern. Messungen mit verschiedener Stiftbreite ergaben die Richtigkeit dieser Korrektion und bewiesen, daß die Ionen ihre Geschwindigkeit nicht behalten, wenn die Wirkung des Feldes aufhört. Für diese Versuche wurden die Graphitwiderstände W_1 und W_2 durch zwei genau gleiche geeichte Drahtwiderstände von je 100 000 Ohm ersetzt, so daß während des Stromschlusses am Drahtnetz wirklich das Potential Null herrschte.

(Dies war zu den übrigen Messungen nicht erforderlich, es mußte nur dafür gesorgt werden, daß der größere Widerstand an der Seite der ausschlaggebenden und zu messenden Spannung (bei positiven Ionen die positive und bei negativen die negative) lag, während des Stromschlusses war diese dann sicher nicht mehr wirksam.

Es wurden bei den endgültigen Messungen die Graphitwiderstände gewählt, weil sie groß sein mußten gegen den Widerstand W, damit das nur für Gleichspannung zu gebrauchende Wulfelelektrometer ruhig blieb.)

Es wurde die Geschwindigkeit der Ionen in derselben Luft hintereinander mit 4 verschieden dicken Graphitstiften am Kommutator K bei sonst ganz gleichen Bedingungen gemessen. Aus den hierbei gefundenen Kurven 1 a bis 4 b (Tafel II) sieht man sofort, daß zu verschiedenen Stiftbreiten verschiedene Spannungswerte, also verschiedene Zeitwerte, gehören.

Tabelle I.

Variation der Stiftbreite des Kommutators. Beweglichkeit in Luft bei 18° C und 760 mm Hg.

k' $\frac{cm}{sec} / \frac{Volt}{cm}$ = ohne Zeitkorrektur berechnete Beweglichkeit

k „ = mit „ „ „

Stiftbreite	k'+	k'—	k+	k—
10 mm	1,19	1,66	1,34	1,88
5 mm	1,28	1,80	1,35	1,90
4 mm	1,30	1,82	1,35	1,89
3 mm	1,32	$1,85_5$	1,35	1,90

Tabelle I gibt die Resultate der Messungen: k' sind die ohne Korrektur der Zeit berechneten Werte der Geschwindigkeit, k die jedesmal mit einer Korrektur der Zeit um (Stift — Spalt) sich ergebenden Werte. Hieraus ergibt sich deutlich, daß nur die Zeit, welche die Spannung wirklich anliegt, für die Bewegung der Ionen in Betracht kommt, also die Korrektion um — 2,6% bei einer Stiftbreite von 3 mm, wie sie bei den endgültigen Messungen verwandt wurde, angebracht werden muß.

Tafel II

Variation der Stiftbreite

1a, 2a, 3a, 4a — positive Ionen
1b, 2b, 3b, 4b — negative Ionen
5 — Sättigungsstrom

Elektrometerausschlag

Es folgt weiter daraus, daß man mit Recht von einer konstanten Ionenbeweglichkeit im elektrischen Felde reden kann, daß also die Reibung, die das Ion erfährt, so groß ist, daß momentan mit der elektrischen Kraft auch die gerichtete Bewegung desselben aufhört. Es scheint mir diese Tatsache mehr für Annahme einer Atom- oder Molekül-Größe des Ions, bei der diese Reibung zum großen Teil elektrischer Natur ist, zu sprechen als für eine Clusterbildung, da die Bewegungsgröße mv mit der dritten Potenz des Radius wächst, bei der Clusterbildung also einen viel größeren Wert haben muß, deshalb nicht so schnell allein durch die Gasreibung, die nur eine lineare Funktion des Radius ist, verschwinden sollte.

2. Einfluß der Hilfsspannung v im Ionisierungsraum.

Da die Ionen also durch starke elektrische Felder noch keine merkbare Beschleunigung erfahren, wird man annehmen können, daß sie praktisch mit der Geschwindigkeit Null durch das Drahtnetz treten, und die Größe der Hilfsspannung im Ionisierungsraum, solange sie klein ist gegen das Wechselfeld, auf die Geschwindigkeitsmessungen keinen Einfluß hat. Um dies sicher festzustellen, wurden mehrere Messungen in derselben Luft bei verschiedenen Hilfsspannungen gemacht. Eine wesentliche Aenderung der Werte bei Variation von $v = 0{,}5$ Volt/cm bis 2 Volt/cm wurde nicht beobachtet. Dagegen trat unter 0,5 Volt wegen der geringen Ionendichte schon bei kleinen Spannungen im Meßkondensator ein Umbiegen der Kurven ein, wie es der Sättigung entspricht, so daß es sich nicht empfahl, kleinere Hilfsspannungen als 0,6 Volt/cm zu verwenden. Bei $v = 3$ Volt/cm wurden die Elektrometerausschläge so schnell, daß die Beobachtung dadurch an Genauigkeit einbüßte. Als günstigste Hilfsspannung wurden deshalb $v = 0{,}8$ bis 1,5 Volt/cm gewählt, je nach dem Gas und dem herrschenden Druck, also der Ionendichte entsprechend. Tabelle II gibt die Messungen mit verschiedenen Hilfsspannungen.

Tabelle II.

Variation der Hilfsspannung v im Ionisierungsraum

k+ und k— sind die Beweglichkeiten in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ in Luft bei 760 mm Hg und der Temperatur T° C.

v $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	k+	k—	T
2,0	1,37	1,88	20°C
1,3	1,35	1,85	19°C
1,0	1,34	1,83	18°C
0,9	1,36	1,86	20°C
0,8	1,35	1,83	19°C
0,6	$1,33_4$	1,81	18°C

Die Geschwindigkeit des Motors war bei allen diesen Messungen ungefähr dieselbe, so daß die in Rechnung kommende Zeit etwa 0,05 sec betrug. Die Höhe des Meß-Kondensators betrug immer 5 cm, die Drucke und Temperaturen variierten um einige mm und Grade. Die angegebenen Werte sind alle auf 760 mm Druck reduziert, unter der Annahme, daß die Beweglichkeit umgekehrt proportional dem Druck ist, wie sich aus den früheren Beobachtungen ergibt. Die Luft war nicht getrocknet und enthielt 30 bis 50% Feuchtigkeit; daher rühren die verhältnismäßig großen Schwankungen der Beweglichkeiten der negativen Ionen mit der Temperatur, doch zeigte die Konstanz der Geschwindigkeit der positiven Ionen, auf die die Feuchtigkeit nur sehr geringen Einfluß hat, trotzdem deutlich, daß ein merklicher Einfluß der Hilfsspannung in diesen Grenzen nicht vorhanden ist.

Die Kurve 5 (Tafel II) zeigt das frühe Eintreten der Sättigung bei v = 0,5 Volt/cm im Gegensatz zu dem gradlinigen Verlauf der Kurven 1a—4b, für die v = 1,0 Volt/cm war.

3. Variation des Abstandes a der Platten des Meßkondensators und der Zeit t.

Zur Prüfung des Apparates wurden dann weitere Messungen mit verschiedenen Abständen der Kondensator-Platten und verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten des Kommutators K gemacht. Die hierbei erhaltenen Werte weichen, wie Tabelle III zeigt, nicht wesentlich von einander ab, doch zeigte sich, daß die Konstanz der Elektrometer-ausschläge mit größerem Abstande der Platten und größerer Motorgeschwindigkeit noch besser wurde; außerdem konnte die Messung des Abstandes a bei größeren Werten natürlich prozentisch genauer ausgeführt werden als bei kleineren. Es wurde deshalb für die endgültigen Messungen der Platten-abstand möglichst groß (5 cm) und die Wechselzeit möglichst klein gemacht (0,045 bis 0,05 sec.). Die Werte der Tabelle III sind alle auf 760 mm Druck berechnet.

Tabelle III.

Variation des Abstandes a der Konden-satorplatten und der Zeit t.

k+ und k− Beweglichkeiten in Luft in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$

T Temperatur. Druck p = 760 mm Hg.

a	t	k+	k−	T	Feuchtigkeit	
3,0 cm	0,0388 sec	$1{,}32_5$	1,81	20°	35%	
4,0 „	0,0456 „	1,33	1,82	18°	40%	
4,9 „	0,0630 „	1,33	1,82	18°	40%	
5,0 „	0,0941 „	1,34	1,91	18°	40%	
5,0 „	0,0524 „	1,35	1,94	18°	0%	Trocknung durch flüssige Luft
5,0 „	0,0504 „	1,34	1,95	18°	0%	
5,0 „	0,0495 „	1,35	1,97	19°	0%	
5,0 „	0,0485 „	1.33_5	1,95	18°	0%	
5,0 „	0,0393 „	1,36	$1,95_5$	20°	0%	

Messungen in trocknen und feuchten Gasen.

Luft.

Man sieht aus Tabelle III schon den Einfluß der Feuchtigkeit auf die Beweglichkeit der negativen Luftionen, sowie einen geringen Einfluß der Temperatur. Die folgenden Tabellen IV und V geben den Einfluß von Druck, Temperatur und Feuchtigkeit auf die Ionengeschwindigkeit noch deutlicher. Es wurde zu diesen Messungen Außenluft benutzt, welche durch mit Glaswolle gefüllte Glasröhren etwa eine Stunde durch den Apparat gesaugt worden war. Die Feuchtigkeit der Außenluft wurde mit einem Psychrometer bestimmt und auf die Temperatur des Apparates umgerechnet. Bei der Angabe 100 % Feuchtigkeit wurde die Luft durch ein 1 m langes und 1 cm dickes Glasrohr, das mit nasser Glaswolle gefüllt war, und dann durch eine große Waschflasche mit Wasser geleitet. Beides befand sich im Zimmer dicht neben dem Apparat, so daß die Temperatur der Waschflasche annähernd dieselbe wie im Apparat war, auch war die Außentemperatur bei diesen Messungen etwa gleich der Zimmertemperatur. Diese Feuchtigkeitsmessungen sind bis auf etwa 10 % richtig, es kam mir auf eine absolute Bestimmung der Feuchtigkeit nicht an.

Sollte mit trockenen Gasen gearbeitet werden, so wurden diese durch ein 25 cm langes und 10 mm dickes Ansatzrohr (R in Fig. 6), welches in flüssige Luft tauchte, getrocknet. Die Messungen begannen, nachdem die flüssige Luft drei Stunden angesetzt war, sie blieb während der ganzen Messungen natürlich am Apparat. Die trockene Luft ist also ein reines Gemisch von Stickstoff, Sauerstoff und den Edel-

gasen und vollkommen frei von Kohlensäure, Wasserdampf und Verunreinigungen, die von den Metallsachen, Isolationsmaterialien und Hahnfetten im Apparate herrühren konnten.

Luft

k Beweglichkeit beim Druck p mm Hg

k_{760} „ „ „ 760 „ „

Tabelle IV.

Positive Ionen

k +	p	T	k_{760}	Feuchtigkeit	
1,389	725 mm	16°	1,325	100%	
1,408	722 „	17°	1,335	50%	
1,383	725 „	16°	1,320	40%	
1,460	698 „	18°	1,340	0%	durch flüssige Luft getrocknet
1,430	716 „	19°	1,350	0%	
1,417	716 „	18°	1,335	0%	
1,910	541 „	20°	1,360	0%	

Tabelle V.

Negative Ionen

k −	p	T	k_{760}	Feuchtigkeit	
1,699	720 mm	15°	1,611	100%	
1,783	740 „	16°	1,737	50%	
2,265	609 „	18°	1,815	30%	
2,830	523 „	18°	1,946	0%	durch flüssige Luft getrocknet
2,080	715 „	19°	1,957	0%	
2,381	621 „	18°	1,946	0%	
3,400	437 „	20°	1,955	0%	

Es bestätigt sich aus Tabelle IV und V, daß die Ionengeschwindigkeit umgekehrt proportional dem Druck ist und direkt proportional der absoluten Temperatur. Ein Einfluß der Feuchtigkeit auf die Geschwindigkeit der positiven Ionen ist nicht merkbar vorhanden, dagegen ist eine starke Verzögerung der negativen Luftionen durch den Wasserdampf zu beobachten (bei Sättigung um etwa 20 %).

Berechnet man die Werte für trockene Luft bei 15° C, indem man Proportionalität mit der absoluten Temperatur annimmt, so erhält man als Mittelwerte:

$$k_+ = 1{,}331 \; \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

$$k_- = 1{,}927 \quad „ \qquad „$$

Kohlensäure. (CO_2).

In derselben Weise wurde die Ionengeschwindigkeit in CO_2, Wasserstoff und Gemischen dieser Gase gemessen. Die Gase wurden dabei käuflichen Bomben entnommen und über ein Wasserventil sowie durch Glaswolle geleitet. Der Apparat wurde mittels einer Wasserstrahlpumpe bis auf einige mm Quecksilber ausgepumpt, dann das zu untersuchende Gas eingeleitet und dieser Vorgang 5 bis 10 mal wiederholt. Die Gase im Apparat waren dann so rein, wie es einerseits die Bombe, andererseits das Material des Apparates, in dem sich, wie erwähnt, Metalle, Siegellack und Hahnfette befanden, zuließ. Durch die Trocknung durch tiefe Temperaturen wurden aber alle Verunreinigungen außer Luft entfernt, so daß die trockenen Gase bis auf die in den Bomben enthaltene Luft rein sind.

Die Resultate dieser Messungen sind in den Tabellen VI und VII gegeben. (Die Kohlensäure wurde anstatt durch flüssige Luft durch feste Kohlensäure getrocknet.)

CO_2. (Bezeichnung wie vorher.)

Tabelle VI.

Positive Ionen.

k+	p	T	k_{+760}	Feuchtigkeit	
0,811	740 mm	16°	0,788	ungetrockn. Feucht. d. Bombe	
0,866	712 „	16°	0,812		
0,796	725 „	15°	0,760	0%	Trocknung durch feste CO_2
0,845	687 „	17°	0,764	0%	
0,850	732 „	16°	0,819	100%	
0,961	651 „	15°	0,824	100%	

Mittelwerte für 15° C: k+ = 0,760 trocken

k+ = 0,820 feucht

Tabelle VII.

Negative Ionen

k−	p	T	k− 760	Feuchtigkeit	
0.950	740 mm	16°	0.925	ungetrockn. aus d. Bombe	
0,996	715 „	19°	0,937		
1.051	725 „	17°	1,002	0%	Trocknung durch feste CO_2
1,108	685 „	16°	0,997	0%	
0,820	735 „	17°	0,793	100%	
0,916	653 „	16°	0,788	100%	

Mittelwerte für 15° C: k− = 0,994 trocken

k− = 0,786 feucht

Im Gegensatz zu Luft ist also in CO_2 der Einfluß der Feuchtigkeit auf die positiven sowohl wie auf die negativen

Ionen deutlich erkennbar. Der Wasserdampf verzögert, wie gewöhnlich, die negativen Ionen, wirkt aber bei CO_2 zum Unterschied zu fast allen anderen Gasen beschleunigend auf die positiven Ionen ein und zwar so stark, daß sich in mit Wasserdampf gesättigter Kohlensäure die positiven Ionen schneller als die negativen bewegen. Dieselbe Beobachtung wurde bereits von Zeleny[1]) und Blanc[2]) gemacht.

Da nun das Molekulargewicht von CO_2 gleich 44 ist, und das des Wasserdampfes gleich 18, so wird durch Hinzufügen von Wasserdampf zur Kohlensäure die Dichte derselben herabgesetzt. Ob man nun aber die größere Beweglichkeit der positiven Ionen in feuchter Kohlensäure einfach als durch das mittlere Molekulargewicht bedingt erklären kann, muß dahingestellt bleiben, da sich ein analoges Verhalten der positiven Luftionen nicht findet. Die Verkleinerung der Dichte müßte an und für sich auf die negativen Ionen in derselben Weise wirken; da nun trotzdem eine starke Verzögerung der negativen Ionen durch Wasserdampf eintritt, muß man daraus auf eine Kraft schließen, deren Einfluß auf die Beweglichkeit der negativen Ionen bedeutend mehr in Betracht kommt, als die Dichte. Es kann sich hierbei wohl nur um eine Wirkung der negativen OH-Gruppe handeln. Sie kann entweder nach der Clustertheorie die Molekelkomplexe durch Anlagerung vergrößern, oder aber, wenn man keine Molekelkomplexe voraussetzt, durch ihre stärkere Affinität die Lebenszeit der freien negativen Elektronen verkürzen.

In Luft und Wasserstoff liegen die Verhältnisse natürlich ganz ebenso, doch ist, wie schon erwähnt, ein Einfluß der Feuchtigkeit auf die positiven Luftionen nicht zu konstatieren gewesen.

---

[1]) Zeleny, l. c.
[2]) Blanc, l. c.

Wasserstoff.

Tabelle VIII.

Positive Ionen.

$k+$	p	T	$k+_{760}$	Feuchtigkeit		
5.86	727 mm	15°	5,60	ungetrocknet aus der Bombe		unmittelbar vor jeder Messung frisch gefüllt, also reiner Bomben-Wasserstoff.
5,42	742 „	15°	5,30	100%		
5,92	692 „	18°	5,39	95%		
6,07	747 „	17°	5,97	0%	Trocknung durch flüssig. Luft.	Messung 2-3 St. n. Füll.
6,04	747 „	17°	5,93	0%		
6,12	729 „	20°	5,87	0%		„ 2-3 „ „ „
6,09	730 „	17°	5,85	0%		„ 24 „ „ „
5,37	725 „	16°	5,12	0%		

Mittelwerte für 15° C : $k+ = 5{,}91$ trocken
$k+ = 5{,}30$ feucht

Tabelle IX.

Negative Ionen.

$k-$	p	T	$k-_{760}$	Feuchtigkeit		
8,47	727 mm	15°	8,09	ungetrocknet aus der Bombe		unmittelbar vor jeder Messung frisch gefüllt, also reiner Bomben-wasserstoff
6,41	742 „	15°	6,26	100%		
6,89	695 „	18°	6,31	95%		
8,50	747 „	17°	8,36	0%	Trocknung durch flüssig. Luft	Messung 2-3 St. n. Füll.
8,44	747 „	17°	8,29	0%		
8,56	728 „	18°	8,21	0%		„ 2-3 „ „ „
8,56	730 „	17°	8,22	0%		„ 24 „ „ „
7,65	725 „	16°	7,30	0%		

Mittelwerte für 15° C : $k- = 8{,}26$ trocken
$k- = 6{,}26$ feucht

Bei den Messungen in Wasserstoff (Tabelle VIII und IX) zeigt sich starke Verzögerung sowohl der negativen wie der positiven Ionen, die sich für die positiven Ionen aus der Zunahme der Dichte erklären läßt, für die negativen, für die sie etwa doppelt so groß ist, summiert sich hier die Wirkung der OH Gruppe und die Aenderung des Molekulargewichts.

Aus den Messungen in Wasserstoff geht außerdem seine große Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen hervor, die hauptsächlich wohl auch durch die Zunahme der Dichte erklärt wird. Der Wasserstoff wurde deshalb schon während des Einströmens durch in flüssige Luft tauchende Kühlröhren getrocknet, und stand während der Messung, die sofort nach der Füllung begann, dauernd unter einem kleinen Ueberdruck, so daß keine Luft von außen eindringen konnte.

Es wurden Messungen in reinem Sauerstoff versucht, doch war es nicht möglich, bei der Beschaffenheit des Apparates dieses Gas rein zu halten.

Vergleich mit den Werten anderer Beobachter.

Tabelle X.

Gas	trocken		feucht		Meß-methode	Ionisator	Beobachter
	k+	k−	k+	k−			
Luft	1,36	1,87	1,37	1,51	Gasstrom	Röntgen-strahlen	Zeleny
	1,195		1,11		Mache (Gasstrom)	Polonium	Przibram
	1,41	1,80	1,32		Elektr. Wind	Spitzen-entladung	Chattock
	1,265	2,00	1,50	1,63	Statisches Wechsel-feld	Röntgen-strahlen	Blanc
	1,475		1,03		Statisches Wechsel-feld	Röntgen-strahlen	Lattey tiefe Drucke
	1,37	1,80	1,37	1,78	Rutherford Wechsel-strom	α Strahlen	Franck und Pohl
		2,06		1,64	Rutherford Wechsel-strom	Ultra-violettes Licht	Kovarik hohe Drucke
	1,346	1,89			Rutherford Wechsel-strom	Ultra-violettes Licht	Kovarik hohe Drucke
	1,331	1,927	1,325	1,610	Statisches Wechsel-feld	Polonium	Rothgießer

Tabelle X (Fortsetzung)

Gas	trocken k+	trocken k−	feucht k+	feucht k−	Meßmethode	Ionisator	Beobachter
CO_2	0,76	0,81	0,82	0,75	Gasstrom	Röntgenstrahlen	Zeleny
	0,83	0,925			Elektr. Wind	Spitzenentladung	Chattock
	0,835	1,026	0,86	0,835	Statisches Wechselfeld	Röntgenstrahlen	Blanc
	0,86	0,90			Langevins Nullmethode	Röntgenstrahlen	Langevin
	0,81	0,85			Langevins Nullmethode	Röntgenstrahlen	Wellish
	0,845	1,05	0,81		Statisches Wechselfeld	Röntgenstrahlen	Lattey und Tizard
		1,01		0,806	Rutherford Wechselstrom	Ultraviolettes Licht	Kovarik
	0,760	0,994	0,820	0,786	Statisches Wechselfeld	Polonium	Rothgießer
Wasserstoff	6,70	7,95	5,30	5,60	Gasstrom	Röntgenstrahlen	Zeleny
	5,40	7,43			Elektr. Wind	Spitzenentladung	Chattock
	5,34	10,00			Statisches Wechselfeld	Röntgenstrahlen	Blanc
	5,08	8,12			Statisches Wechselfeld	Röntgenstrahlen	Lattey und Tizard tiefe Drucke
	6,02	7,68			Rutherford Wechselstrom	α Strahlen	Franck und Pohl
	6,20	8,19			Rutherford Wechselstrom	Ultraviolettes Licht	Kovarik hohe Drucke
	5,91	8,26	5,30	6,26	Statisches Wechselfeld	Polonium	Rothgießer

Tabelle X gibt einen Vergleich der mit verschiedenen Methoden gefundenen Beweglichkeitswerte. Bei den Gasstrommethoden von Zeleny und von Przibram, sowie bei der Methode von Langevin lassen sich Störungen durch Diffusion und Wiedervereinigung nicht ausschließen und gestatten keine sehr genaue Feststellung der Beweglichkeit. Chattocks Methode ist nur für die Ionen der Spitzenentladung anwendbar und beruht auf der Messung des elektrischen Windes.

Genauere Resultate können jedenfalls mit der Rutherfordschen Wechselstrommethode und deren Variationen erzielt werden, nach der die Messungen von Blanc, Franck und Pohl, Kovarik und Lattey gemacht sind. Diese Methode erfordert Oberflächenionisation, die bei Blancs Messungen am unvollkommensten erreicht ist. Er arbeitet mit einem Hilfskondensator, ähnlich dem von Franck und Pohl angegebenen, ionisiert aber mit Röntgenstrahlen und macht das Hilfsfeld etwa ebenso stark wie das Wechselfeld. Außerdem ist bei ihm die positive und negative Spannung des Wechselfeldes nicht gleich, was die Genauigkeit der Messung ebenfalls beeinflußt.

Latteys Werte sind für tiefe Drucke erhalten und sind deswegen nicht ohne weiteres den Messungen bei Atmosphärendruck vergleichbar.

Die zuverlässigsten Resultate scheinen mir deswegen die von Franck und Pohl und Kovarik erhaltenen zu sein. Doch ist bei Franck und Pohl keine besondere Trocknung angegeben, bei Kovarik ist durch $H_2\ SO_4$ und $Ca\ CL_2$ getrocknet. Daher können die Abweichungen der negativen Ionenbeweglichkeiten rühren. Eine Trocknung durch tiefe Temperaturen ist bei allen diesen Beobachtungen nicht angewandt, deshalb enthalten alle diese Gase Spuren von Feuchtigkeit oder von Schwefelsäuredämpfen.

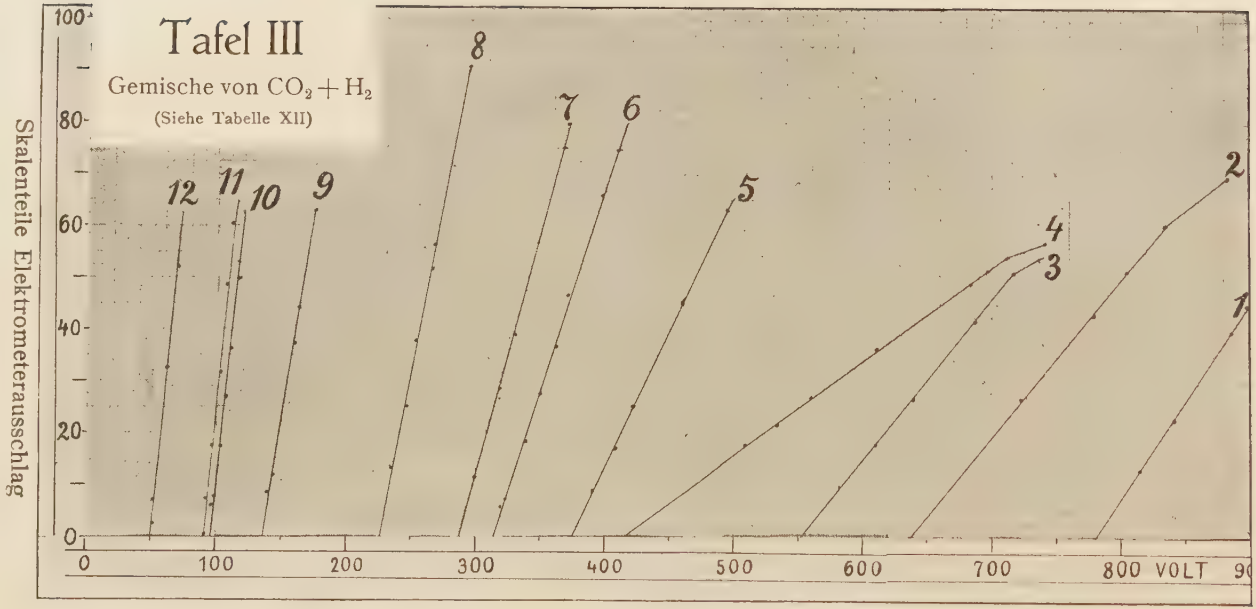
Gasgemische.

Aus den Messungen in Luft ergab sich deutlich aus den sehr gradlinigen Kurven (s. Tafel I und II), daß in diesem Gasgemisch nur eine bestimmte Geschwindigkeit der Ionen eines Vorzeichens besteht. Doch kann man hieraus noch nicht Schlüsse auf alle Gasgemische ziehen, da ja die Bestandteile der Luft (N_2 und O_2) sich im Molekulargewicht so wenig unterscheiden, daß eine deutliche Differenz in der Ionengeschwindigkeit nicht zu erwarten war.

Es wurden deshalb Gemische von schweren und leichten Gasen untersucht, die an und für sich eine beträchtlich verschiedene Ionengeschwindigkeit zeigten. Zunächst wurden einige orientierende Versuche mit Luft gemacht, der einmal CO_2 und einmal Wasserstoff in verschiedenen Quantitäten zugefügt wurde. Die Kurven für alle diese Messungen sind sehr geradlinig, (siehe Tafel III) zeigen also, daß in allen Gemischen dieser verschiedenen Gase die positiven sowohl wie die negativen Ionen immer eine wohldefinierte Geschwindigkeit besitzen, die eine Funktion der Dichte des Gemisches ist. Die Werte sind in Tabelle XI gegeben ($p = 760$ mm).

Tabelle XI.

Gemisch von	k+	k−
CO_2 + Luft	1,018	1,123
CO_2 + mehr Luft	1,287	1,318
Wasserstoff + Luft	3,42	3,97
CO_2 + Wasserstoff	1,55	
CO_2 + viel Wasserstoff	2,39	2,59


Tafel III
Gemische von $CO_2 + H_2$
(Siehe Tabelle XII)
Skalenteile Elektrometerausschlag
100
80
60
40
20
0
0
100
200
300
400
500
600
700
800 VOLT
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1

Gemisch von CO_2 und Wasserstoff.

Tabelle XII (Tafel III)

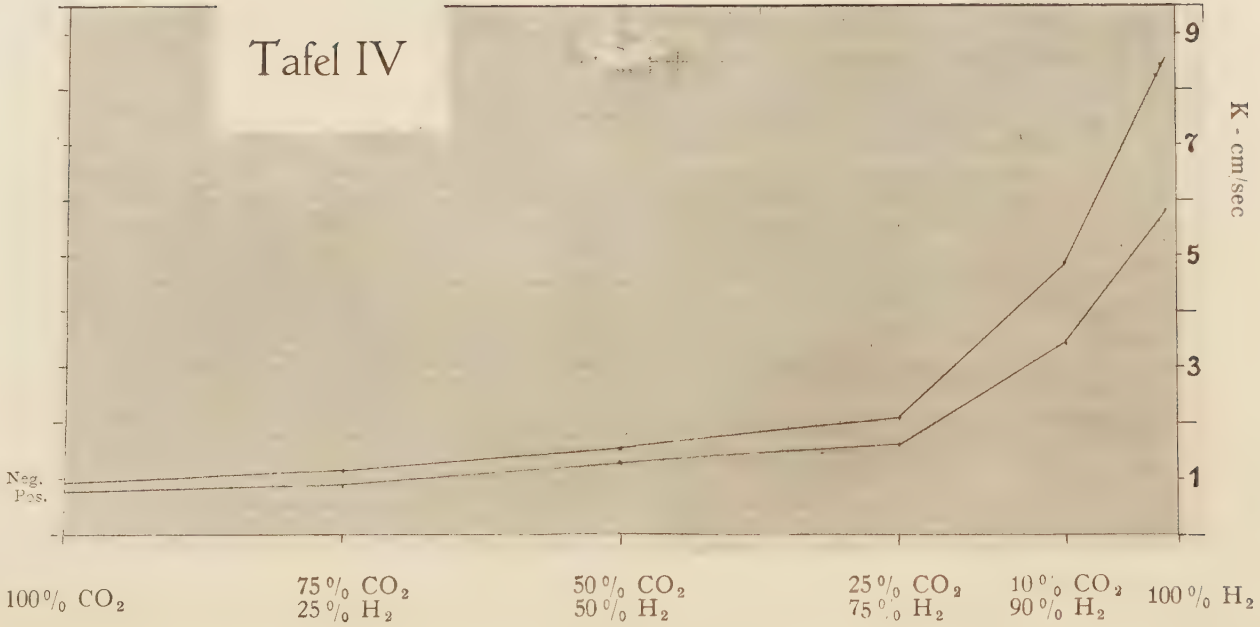
k'+ und k'— sind die aus der Formel von Przibram für Gasgemische aus den Werten für reines CO_2 und reinen Wasserstoff berechneten Werte. p = 760 mm.

Kurve	Gemisch von	k+	k—	T	k'+	k'—
1—2	reines CO_2	0,774	0,947	20°		
3—4	75 % CO_2 + 25% H_2	0,860	1,143	18°	0,975	1,23
4—5	50 % CO_2 + 50% H_2	1,298	1,555	16°	1,335	1,75
5—6	25 % CO_2 + 75% H_2	1,559	2,070	18°	1,985	2,72
6—7	10 % CO_2 + 90% H_2	3,445	4,882	19°	3,03	4,33
7—8	reiner H_2	5,615	8,240	20°		

Diese Abhängigkeit von dem scheinbaren mittleren Molekulargewicht des Mediums ergibt sich zahlenmäßig noch deutlicher, wenn man Gemische von Kohlensäure und Wasserstoff in bestimmten Volumverhältnissen herstellt, und darin die Ionengeschwindigkeit mißt. Zu diesem Zwecke wurde der Apparat zunächst mit Kohlensäure aus der Bombe gefüllt, dann mit der Wasserstrahlpumpe der Druck nacheinander bis auf $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{9}{10}$ Atmosphäre erniedrigt und jedesmal Wasserstoff aus einer Bombe von unten schnell hineingelassen. Man erhielt so ein möglichst vollkommenes Gemisch von Kohlensäure und Wasserstoff, deren Partialdrucke genau bestimmt waren. Die Messungen sind in den Kurven der Tafel III und in Tabelle XII gegeben.

Diese Beweglichkeitswerte sind in den Kurven auf Tafel IV als Funktion des Gehalts an Wasserstoff aufgetragen. Man sieht aus diesen Kurven, daß kleine Mengen Wasserstoff die Geschwindigkeit in Kohlensäure nicht sehr stark beeinflussen, während kleine Mengen Kohlensäure in Wasserstoff die Geschwindigkeit der Ionen sehr stark her-

Tafel IV


9
7
5
3
1
K - cm/sec
Neg.
Pos.
100 % CO2
75 % CO2
25 % H2
50 % CO2
50 % H2
25 % CO2
75 % H2
10 % CO2
90 % H2
100 % H2

absetzen. Dies Verhalten entspricht der Lenardschen Regel, die die Geschwindigkeiten umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht annimmt.

Auch in diesen Gemischen wurde immer nur eine Geschwindigkeit der Ionen gefunden.

Es ergibt sich auch eine angenäherte Uebereinstimmung dieser Werte mit denen, die man nach der Formel von Przibram aus den Beweglichkeiten für reine Gase berechnen kann. Die Formel lautet:

$$k_{12} = \frac{p \sqrt{p_1 + p_2}\, k_1 k_2 \sqrt{M_1 M_2}}{\sqrt{M_1 p_1 + M_2 p_2}\,(p_1 k_2 \sqrt{M_2} + p_2 k_1 \sqrt{M_1})}$$

Hierin bedeuten:

k_1 und k_2 die gemessenen Beweglichkeiten in den reinen Gasen beim Druck p

p_1 und p_2 die Partialdrucke der Gase im Gemisch,

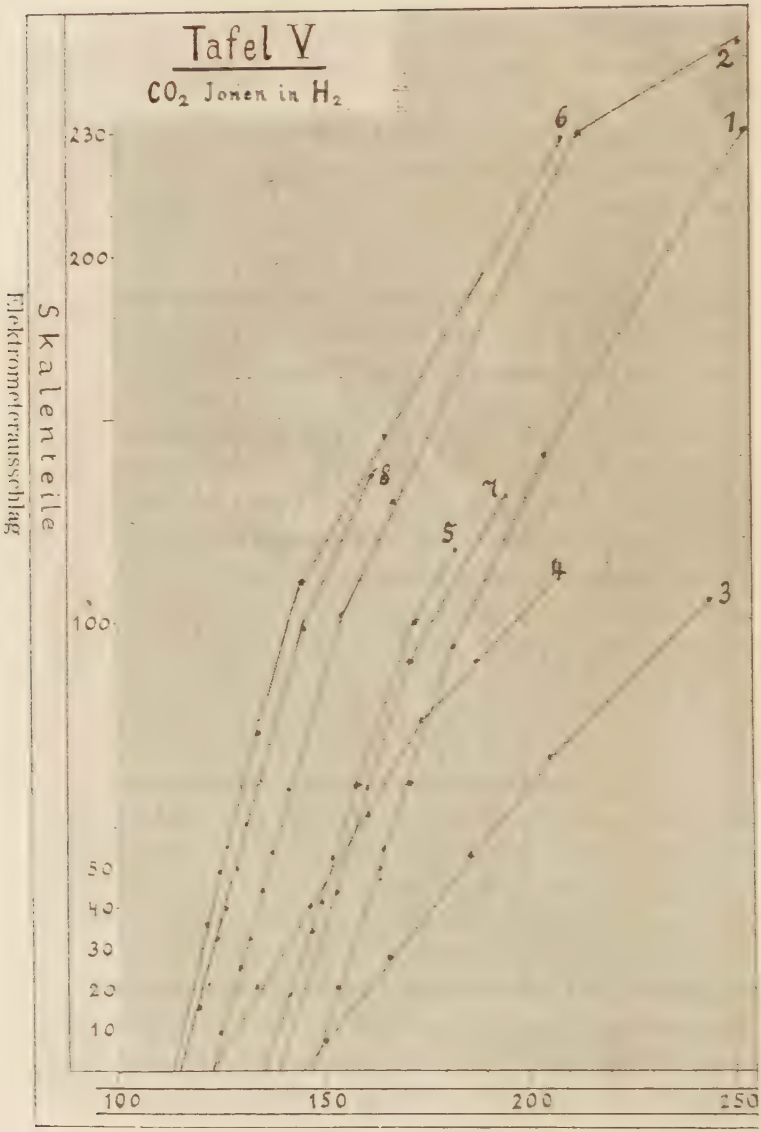
M_1 und M_2 die Molekulargewichte.

Die aus den gemessenen Beweglichkeitswerten für Kohlensäure und Wasserstoff für jeden Partialdruck nach der Formel berechneten Beweglichkeitswerte im Gemisch sind in Tabelle XII mit angegeben.

CO_2-Ionen in Wasserstoff.

Aus diesen Messungen in Gasgemischen mußte man schließen, daß die Geschwindigkeit eines Ions gar nicht oder unbeträchtlich von seiner chemischen Natur, also seiner eigenen Masse abhängt, sondern im Wesentlichen nur von der Dichte des Gases, durch das es sich bewegt.

Um hierüber eine klarere Vorstellung zu erhalten, wurde nun nur die Kohlensäure ionisiert und die Geschwindigkeit der CO_2 Ionen in einer Wasserstoffatmosphäre gemessen. Zu diesem Zweck wurde der Apparat zunächst wie gewöhnlich mit Bombenwasserstoff bis auf


Tafel V
CO_2 Jonen in H_2
Skalenteile
Elektrometerausschlag
230
200
100
50
40
30
20
10
100
150
200
250
Volt
1
2
3
4
5
6
7
8

Atmosphärendruck gefüllt, dann wurde aus einem Gasometer langsam von unten CO_2 hineingelassen, während das entsprechende Volumen Wasserstoff durch den Hahn S_2 (Fig. 7), der sich genau in der Höhe des Drahtnetzes befindet und sehr kleine Bohrung hat, austreten konnte. Die aus dem Querschnitt des Apparates und der Höhe des Drahtnetzes berechnete Anzahl von Litern Kohlensäure, welche erforderlich waren, damit die Kohlensäure bis zum Drahtnetz stand, konnte ziemlich genau aus dem Gasometer herausgelassen werden; außerdem wurde fortwährend durch Entzünden die Probe gemacht, ob noch Wasserstoff oder schon CO_2 entwich. Man konnte dann annehmen, daß unterhalb des Drahtnetzes, also im Ionisierungsraum sich fast nur CO_2, oberhalb desselben Wasserstoff befand.

Die Messungen begannen jedesmal sofort nach dem Einfüllen und wurden in möglichst kurzer Zeit ausgeführt, um die Diffusion auf ein Minimum zu beschränken. Die Geschwindigkeit dieser Ionen wurde mit 4 verschiedenen Füllungen gemessen, und die gute Uebereinstimmung aller 4 Werte zeigt, daß die Grenze der Gase ziemlich gut eingestellt werden konnte.

Tabelle XIII. (Tafel V)

CO_2 Jonen in Wasserstoff.

Kurve No.	$k+_{760}$	$k-_{760}$	T	Feuchtigkeit
1-2	3,44	4,08	17°	20%
3-4	3,48	4,12	18°	20%
5-6	3,67	4,11	14°	30%
7-8	3,62	4,37	17°	20%

Die Kurven der Tafel V und Tabelle XIII geben diese Messungen wieder; auch sie zeigen alle den typischen graden Verlauf bis zum Anfang der Sättigung. Es existiert also nur eine bestimmte Geschwindigkeit, die den CO_2 Ionen im Wasserstoff zukommt. In der großen Ueberzahl sind ja auf jeden Fall CO_2 Ionen vorhanden.

Die Werte zeigen ein geringes Anwachsen, das sich leicht dadurch erklärt, daß bei den ersten Versuchen immer noch etwas mehr Kohlensäure als nötig hineingelassen wurde, (so daß die Ionen auch in der Meßkammer noch durch CO_2 gingen). Die beiden letzten Messungen stimmen übrigens sehr gut überein, wenn man bedenkt, daß das scheinbare Abweichen der Werte für negative Ionen durch die durch die Temperatur bedingte verschiedene Feuchtigkeit erklärt ist.

Es ergeben sich also Geschwindigkeiten für CO_2 Ionen, welche 5 mal so groß sind, als die in einer CO_2 Atmosphäre gefundenen. Sie sind ungefähr halb so groß, wie die Geschwindigkeit der Wasserstoffionen in reinem Wasserstoff. Da hier der Wasserstoff natürlich etwas verunreinigt ist durch hineindiffundierte Kohlensäure, würde man in reinem Wasserstoff noch größere Geschwindigkeiten finden müssen, als die hier gemessenen. Doch werden auch dann die Geschwindigkeiten der CO_2 Ionen wohl noch nicht von derselben Größe, wie die der Wasserstoffionen im Wasserstoff sein. Es ist also ein gewisser Einfluß der chemischen Natur der Ionen vorhanden, der jedoch gegen den Einfluß der Dichte des Mediums, in welchem die Ionen sich bewegen, zurückzutreten scheint.

H Ionen in Kohlensäure.

Um einen noch besseren Einblick in diese Verhältnisse zu erlangen, war es von Interesse, auch die Geschwindigkeit von Wasserstoffionen in einer Kohlensäureatmosphäre zu kennen. Um diese zu messen, wurde daher der Apparat umgekehrt, so daß die Ionisierungskammer sich oben und der Meßkondensator unten befand. Der Apparat wurde zunächst mit Kohlensäure gefüllt und dann von oben langsam aus einem Gasometer ein bestimmtes Quantum Wasserstoff hineingelassen,

das durch eine kleine Waschflasche mit Schwefelsäure einigermaßen getrocknet war. Nach mehreren Versuchen bei verschiedenem Stande des Wasserstoffes wurde die Füllung in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt, der Apparat zuerst mit Wasserstoff gefüllt und nun von unten aus dem Gasometer ein bestimmtes Quantum Kohlensäure hineingelassen. Die Resultate sind in Tabelle XIV gegeben.

Tabelle XIV.

H-Ionen in CO_2.

No.	k_{+760}	k_{-760}	T	Gas	Ionen
1	0,77	0,95	20°	CO_2 aus der Bombe	CO_2 Ionen in CO_2
2	0,79	0,97	20°	CO_2+½1 H_2	CO_2 „ in CO_2
3	0,90	1,09	20°	CO_2+2 1 H_2	CO_2 „ in CO_2
4	0,896	1,085	20°	CO_2+2 1 H_2	CO_2 „ in CO_2
5	1,25	1,36	20°	4 1 CO_2+3 1 H_2	H Ionen u. CO_2 Ionen
6	1,44	1,78	20°	3½ 1 CO_2+3½ 1 H_2	H Ionen in CO_2
7	1,89	2,15	22°	3 1 CO_2+4 1 H_2	H Ionen in CO_2
8	1,89	2,20	16°	4 1 H_2+3 1 CO_2	H Ionen in CO_2
9	2,03	2,39	16°	4½ 1 H_2+2½ 1 CO_2	H Ionen in CO_2
10	2,12	2,57	22°	5 1 H_2+2 1 CO_2	H Ionen in CO_2
11	3,16	4,37	20°	H_2+5/4 1 CO_2	H Ionen i. H_2+CO_2
12	5,03	7,70	20°	H_2+1/4 1 CO_2	H Ionen in H_2
13	5,62	8,24	20°	H_2 aus der Bombe	H Ionen in H_2

Hierin bedeutet die Angabe in der letzten Kolumne „CO_2 Ionen“, daß sich der Wasserstoff in der Hauptsache nur in dem obersten Teile des Gefäßes, also noch über dem Ionisierungsraum befand, so daß er für die Messungen noch nicht wesentlich in Betracht kam. Man sieht seine Einwirkung durch Diffusion in den wachsenden Werten der Ionenbeweglichkeit. Die 6. und 7. Reihe zeigen ein stärkeres Wachsen der Beweglichkeit, da von da an der Wasserstoff bis in den Ionisierungs-

raum hineinreicht, so daß Wasserstoffionen vorhanden sind. Die Angabe „H Ionen in CO_2" bedeutet, daß bei diesen Messungen die Grenze zwischen Wasserstoff und CO_2 etwa mit dem Drahtnetz zusammenfiel, so daß durch das Drahtnetz hindurch Wasserstoffionen in die CO_2 Atmosphäre des Meßkondensators eintraten. In der folgenden Reihe (8) gehen die Ionen im Meßkondensator zuerst durch Wasserstoff, dann durch CO_2, so daß ein Mittelwert dieser Geschwindigkeiten gefunden wird. In der vorletzten Reihe ist auch im Meßkondensator nur Wasserstoff vorhanden, die darunter befindliche Kohlensäure wirkt aber verunreinigend auf diesen ein; die letzte Reihe gibt die Beweglichkeiten in reinem Wasserstoff.

Aus dieser Tabelle ergibt sich also folgendes:

1. die Geschwindigkeit der H Ionen wird schon durch wenig CO_2 im Meßkondensator stark herabgesetzt, während dasselbe, so lange es sich außerhalb des eigentlichen Meßfeldes befand, wenig Einfluß hat, eben nur verunreinigend durch Diffusion auf den Wasserstoff wirkt.

2. Es läßt sich ein deutliches Wachsen der Geschwindigkeit feststellen, wenn soviel Wasserstoff im Apparat ist, daß in der Hauptsache H Ionen vorhanden sind.

3. Die Geschwindigkeit der H Ionen in einer CO_2 Atmosphäre beträgt etwa nur den vierten Teil ihrer Geschwindigkeit in der Wasserstoffatmosphäre; doch ist sie jedenfalls größer, als die von CO_2 Ionen in CO_2. Vielleicht sind die wirklichen Geschwindigkeiten von H Ionen in Kohlensäure noch kleiner, als die hier gefundenen, da sich natürlich eine Verunreinigung der Kohlensäure durch Wasserstoff, durch Diffusion, nicht vermeiden läßt; wie die früheren Messungen ergeben, hat diese aber keinen sehr großen Einfluß. Auch stimmt die Grenze der Gase nicht so genau mit dem Drahtnetz überein, daß die Ionen nicht doch noch eine kleine Strecke in Wasserstoff zurücklegen könnten.

Jedenfalls ist sicher festgestellt, daß die H Ionen in CO_2 eine Geschwindigkeit haben, die der von CO_2 Ionen in CO_2 viel näher kommt, als der gewöhnlichen Geschwindigkeit der H Ionen im Wasserstoff, und daß sie auch nur etwa halb so groß ist, wie die von CO_2 Ionen im Wasserstoff.

Vergleich der Ergebnisse mit den bestehenden Theorien.

Diese Ergebnisse sind schwerlich durch Theorien zu erklären, welche die Geschwindigkeit in der Hauptsache umgekehrt proportional der Masse des Ions annehmen; sie sprechen also gegen die Anwendung der einfachen sogenannten Langevinschen Formel

$$k = \frac{el}{m\,v}$$

und damit gegen alle Theorien, die von ihr ausgehen, z. B. die von Wellish. Auch mit Sutherlands Formel stimmen die gemessenen Geschwindigkeiten nicht überein, da in ihr, wie schon erwähnt, Ionen und Moleküle vertauschbar sind, also die Geschwindigkeit der H Ionen in Kohlensäure ebenso groß sein müßte, wie die der CO_2 Ionen in Wasserstoff.

Die Clustertheorie in ihrer gewöhnlichen Form kann ebenfalls eine theoretische Erklärung dieser Resultate ohne weiteres nicht geben, da sie ja die kleinen Geschwindigkeiten der Ionen durch eine vergrößerte Masse der Ionen erklärt, während es sich zeigte, daß die Masse auf die Größe der Geschwindigkeit nur sehr geringen Einfluß hat. Man kann auch nicht annehmen, daß sich etwa um ein CO_2 Molekül Wasserstoff angelagert habe oder umgekehrt, so daß diese Ionen Aggregate aus Kohlensäure- und Wasserstoff-Molekülen wären, da von Becker nachgewiesen wurde, daß schon nach Bruchteilen von Sekunden die Ionen ihre endgültigen kleinen Geschwindigkeiten besitzen; wenn also Clusterbildung vorhanden ist, so muß sie schon nach 0,2 sec. etwa beendigt sein. Hier ist aber die Zeit zwischen Erzeugung und Messung sicher bedeutend größer.

Nimmt man aber keine Komplexbildung an, so lassen sich die großen, von Altberg gefundenen Beweglichkeiten bei verkürzter Lebensdauer der Ionen nur durch Annahme von frei existierenden positiven und negativen Elektronen erklären. Diese Annahme würde auch die Verschiedenheit in der Geschwindigkeit der positiven und negativen Ionen erklären, als Folge der verschiedenen Lebensdauer der freien Elektronen. Franck wies bereits auf den Zusammenhang zwischen der Größe k_-/k_+ und dem elektropositiven oder negativen Charakter des Gases hin. In elektropositiven Gasen liegen bisher noch wenig Messungen vor, doch wurde in Wasserdampf, Chlor und feuchter Kohlensäure die Geschwindigkeit der positiven Ionen deutlich größer als die der negativen gefunden.

Eine angenäherte Uebereinstimmung mit den Experimenten ergeben die aus der Formel von Reinganum unter gewissen Voraussetzungen zu berechnenden Werte. Diese Formel ist:

$$k = \frac{5{,}16 \cdot 10^{-14} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{M_1}}}{\left[s^2 \cdot 10^{0{,}000754\, T_c} + \frac{A\,C}{10^{B/C}}\right] \sqrt{2}}$$

Hierin ist:

M Molekulargewicht des Gases,
M_1 Molekulargewicht des Ions,
s Summe der Radien von Molekül und Ion.

$$A = 1{,}333 \cdot 1^{-13} \sqrt{K_0 - 1}$$

$$B = 5{,}853 \cdot \frac{10^{12}\, s^2}{\sqrt{K_0 - 1}}$$

K_0 Dielektrizitätskonstante des Gases bei 0° C
T_C kritische Temperatur,
C Korrektionskonstante.

Es ist nun erstens fraglich, welchen Wert man für die kritische Temperatur einsetzen soll; ich nehme, wie Reinganum es bei seiner Berechnung macht, das geometrische Mittel aus

der kritischen Temperatur des Wasserstoffes und der Kohlensäure. Weiter ist es zweifelhaft, welchen Wert man der Korrektionsgröße C geben soll. Sie hat in den Tabellen von Reinganum für Wasserstoff den Wert 3,0 und für Kohlensäure den Wert 2,2; ich nehme nun den Mittelwert zwischen den beiden, also C = 2,6. Es muß jedoch erst aus den Experimenten entschieden werden, ob diese Mittelwertbildung der Korektionskonstante von Ion und Molekül die richtige Korrektur gibt, oder ob die Korrektionsgröße des Ionen liefernden Gases oder aber diejenige des neutralen Gases oder eine andere Kombination der beiden einzusetzen ist. Alle anderen Werte werden den Tabellen von Reinganum entnommen. Aus Tabelle XV, die den Vergleich der so berechneten mit den beobachteten Werten gibt, kann man ersehen, wie weit man mit diesen Mittelwerten kommt.

Tabelle XV.

Vergleich der beobachteten Werte mit den aus der Formel von Reinganum berechneten.

berechnet k	beobachtet k+	beobachtet k−	
4,98	3,44	4,08	CO_2 Jonen in Wasserstoff
	3,48	4,12	
	3,67	4,11	
	3,62	4,37	
2,54	1,89	2,15	H. Jonen in CO_2
	1,89	2,20	
	2,03	2,39	
	2,12	2,57	

Die Korrektionskonstante C ist von Reinganum nur aus den Geschwindigkeiten positiver Ionen berechnet, so daß seine Formel also die Geschwindigkeiten der positiven Ionen angibt.

Der Größenordnung nach stimmen die berechneten Werte mit den beobachteten überein, doch scheint es nicht richtig zu sein, für H Ionen in CO_2 dieselbe Korrektion wie für CO_2 Ionen in Wasserstoff, also den Mittelwert, anzubringen. Die Abweichungen sind für CO_2 Ionen in Wasserstoff größer, als für Wasserstoff-Ionen in CO_2, dies kann jedoch teilweise daher rühren, daß, wie schon früher erwähnt, die Verunreinigung der Wasserstoffatmosphäre durch CO_2 einen viel größeren Einfluß auf die Ionengeschwindigkeit hat, als die Verunreinigung von CO_2 durch Wasserstoff. Es werden dadurch also die experimentellen Werte für CO_2 Ionen in Wasserstoff kleiner, als sie in reinem Wasserstoff sein müßten.

Nach dieser Theorie, die zahlenmäßig den experimentell gefundenen Beweglichkeitswerten am nächsten kommt, kann man nun sowohl Molekülgröße der Ionen, d. h. also, wenn man Altbergs Messungen berücksichtigt, die Existenz freier positiver Elektronen annehmen, als auch eine gewisse physikalische Clusterbildung, die in durch die elektrischen Kräfte hervorgerufenen Verdichtungen um das Ion besteht.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß man berechtigt ist, bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur in elektrischen Feldern bis zu 1000 Volt von einer konstanten Beweglichkeit der Gasionen zu sprechen.

2. Die absoluten Werte der Ionenbeweglichkeit für Luft, Kohlensäure und Wasserstoff, die durch tiefe Temperaturen getrocknet waren, wurden gemessen.

3. Der Einfluß der Feuchtigkeit auf diese Beweglichkeitswerte wurde festgestellt. Es ergab sich:

a) Verzögerung der negativen Ionen der Luft, der Kohlensäure und des Wasserstoffs schon durch geringe Spuren von Wasserdampf.

b) Verzögerung der positiven Ionen des Wasserstoffs durch Wasserdampf.

c) In feuchter Kohlensäure bewegen sich die positiven Ionen schneller als in trockener, und ihre Beweglichkeit ist größer als die der negativen Ionen.

d) Kein wesentlicher Einfluß der Feuchtigkeit auf die positiven Ionen der Luft.

4. Der Einfluß des Wasserdampfes auf die negativen Ionen ist in jedem Falle größer,

als durch eine Aenderung der Dichte des Mediums erklärt werden könnte. Er scheint deshalb in einer anziehenden Kraft der OH-Gruppe auf die negativen Elektronen zu bestehen.

5. Die Beweglichkeitsänderung der positiven Ionen durch Feuchtigkeit scheint in der Hauptsache eine Folge der Dichteänderung des Gases zu sein.

6. Die Ionenbeweglichkeit in Gemischen von Kohlensäure und Wasserstoff, Luft und Wasserstoff, Luft und Kohlensäure bei verschiedenen Partialdrucken wurde bestimmt.

7. Es ergab sich immer nur eine bestimmte Ionengeschwindigkeit in Gasgemischen, deren Größe von den Partialdrucken, also der Dichte, etwa wie die Lenardsche Formel angibt, abhängt.

8. Die Beweglichkeit von CO_2 Ionen in einer Wasserstoffatmosphäre wurde bestimmt. Sie ist etwa fünfmal so groß, wie ihre Beweglichkeit in Kohlensäure.

9. Die Beweglichkeit von H Ionen in einer Kohlensäure-Atmosphäre wurde gemessen. Sie beträgt nur etwa den dritten Teil ihrer Geschwindigkeit in Wasserstoff.

10. Hieraus folgt Die Beweglichkeit der Ionen ist im wesentlichen eine Funktion der Dichte des umgebenden Gases und hängt nur sehr wenig von der eigenen Masse des Ions ab; es können sich CO_2 Ionen doppelt so schnell bewegen, wie H Ionen.

11. Ein wesentlicher Unterschied der positiven und negativen Ionen zeigte sich nur in ihrem Verhalten dem Wasserdampf gegenüber.

12. Beim Vergleich dieser experimentellen Resultate mit den bestehenden Theorien zeigte sich eine angenäherte Uebereinstimmung nur mit der Formel von Przibram für Gasgemische und der Formel von Reinganum für die Beweglichkeit schwerer Ionen in einem leichten Gase und leichter Ionen in einem schweren Gase.

13. Wenn man annimmt, daß die Ionen einfache geladene Moleküle oder Atome sind, so muss man die Existenz freier positiver Elektronen voraussetzen. Ohne diese Voraussetzung kann man also Erfahrungstatsachen wohl nur durch eine modifizierte Clustertheorie erklären. Messungen in ganz besonders reinen elektronegativen Gasen könnten zur Klärung dieser Frage dienen.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung derselben im physikalischen Institut der Universität Freiburg i. B. spreche ich Herrn Geheimrat Himstedt meinen ergebensten Dank aus.

Gertrud Rothgießer.

Lebenslauf.

Ich, Gertrud Rothgießer, wurde am 21. März 1888 zu Bielefeld als Tochter des Ingenieurs Georg Rothgießer geboren. Nach Absolvierung der Höheren Mädchenschule und der Realgymnasialkurse für Frauen zu Berlin bestand ich das Abiturientenexamen am Friedrichsrealgymnasium zu Berlin und habe seitdem in Berlin, München und Freiburg i. Br. Physik, Chemie und Mathematik studiert.